

## О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ АСПЕКТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.М. Овруцкий, А.С. Прохода

*Днепропетровский национальный университет*

*Украина*

Поступила в редакцию 15.05.2009

Приведены данные моделирования методом молекулярной динамики, которые свидетельствуют о том, что структура малых нанокристаллов очень несовершенна, изменчива. Скорость роста малых центров кристаллизации сильно зависит от их размера. В работе предложена модель расчета энергии образования центров кристаллизации, в которой учтено что в малых объемах (диаметром  $< 0,6$  нм) невозможно существование кристаллической фазы. Проведенный анализ результатов моделирования для двух использованных потенциалов взаимодействия атомов железа, сглаженный и с осцилляциями раскрывает причину протекания процессов кристаллизации аморфных материалов по разным механизмам.

### ВВЕДЕНИЕ

Уже многие десятилетия структура аморфных материалов является объектом интенсивных исследований [1, 2]. Она представляет собой некий замороженный аналог критического состояния – множество достаточно долго живущих кластеров с определенными признаками упорядоченного расположения атомов. При анализе результатов молекулярно динамического моделирования процессов кристаллизации аморфных материалов нами установлено [3, 4], что структура малых нанокристаллов очень несовершенна и изменчива, степень их упорядоченности, отражаемая локальными усредненными по времени парными функциями радиального распределения атомов (ЛПФРРА) постоянно изменяется. В спектрах атомных колебаний присутствуют высокие частоты вплоть до  $5 \cdot 10^{14}$  Гц (максимум приходится  $\sim 8 \cdot 10^{12}$  Гц), и велика доля соседних атомов, движущихся в противоположных направлениях. Поскольку структура малых центров кристаллизации (ЦК) близка к структуре окружающей среды, то следует ожидать, что движущая сила для роста малых нанокристаллов  $\sigma = \Delta\mu/kT$  ( $\sigma$  – относительное пересыщение,  $\mu$  – разность химических потенциалов фаз,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура) должна зависеть от их размера. Очевидно, и поверхностная энергия раздела между кристаллической и аморфной фазами  $\gamma$  также должна зависеть от размеров ЦК.

В настоящей работе предлагается внести коррективы в аналитическую теорию образования и роста ЦК, для того чтобы получить возможность более реально описывать процессы, происходящие в аморфных материалах во время их термообработки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале рассмотрим некоторые результаты моделирования кристаллизации аморфного железа методом молекулярной динамики (применяемая методика описана в [3, 4]). При моделировании использовали два эмпирических потенциала межатомного взаимодействия для железа – сглаженный и с осцилляциями (рис. 1) которые обеспечивали кристаллизацию с образованием ГЦК и ОЦК структур соответственно.

Потенциалы откорректированы так, чтобы температура плавления отвечала табличному значению ( $1800 \pm 10$  К). Для этого применяли мягкое термостатирование [3, 4], а для проверки точности расчетов отключали термостатирование. Теплоту плавления для модели находили из условия сохранения полной энергии, задавая в начальных условиях свободный кристалл с идеальной структурой и с температурой намного выше температуры плавления. Начальную температуру подбирали так, чтобы при выключенном термостатировании происходило полное плавление кристалла, заданного в начальных условиях. Для обоих потенциалов получено практичес-

ки одинаковое значение теплоты плавления  $\Delta H_{пл} / kT_{пл} = 2,20 \pm 0,05$ .

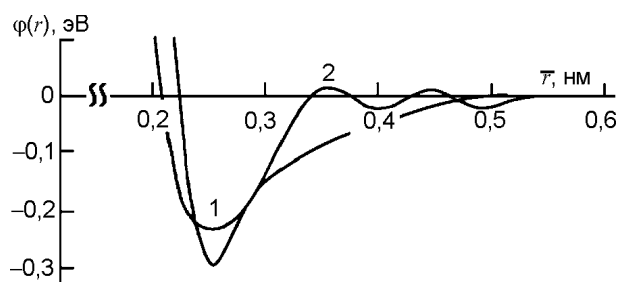


Рис. 1. Потенциалы межатомного взаимодействия для железа; 1 – сглаженный, 2 – осциллирующий.

На рис. 2 показаны сечения моделируемых образцов (кристаллизация в ОЦК фазу при температуре отжига  $T = 970$  К) с изображениями атомов, координаты которых усреднены по времени ( $2 \cdot 10^{-12}$  с). На рис. 2а темно серый оттенок имеют атомы, принадлежащие зародышу критического размера ( $50 \div 60$  атомов). На рис. 2б показано то же сечение через промежуток времени ( $\Delta t = 44 \cdot 10^{-12}$  с). Из изображений сечений цилиндрического образца с периодическими граничными условиями вдоль одной оси (рис. 2в, г) видно, что степень упорядоченности структуры центра кристаллизации возрастает с увеличением его размера. На рис. 2в, г черным цветом выделены атомы, имеющие ближайшее окружение характерное для ОЦК структуры.

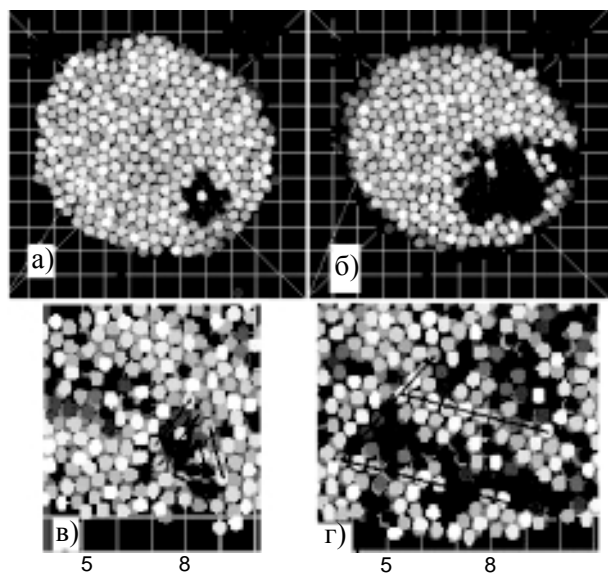


Рис. 2. Развитие центров кристаллизации в аморфном железе; шаг сетки 0,5 нм;  $T = 970$  К; время отжига составляет: а) –  $242 \cdot 10^{-12}$  с; б) –  $286 \cdot 10^{-12}$  с; в) –  $138 \cdot 10^{-12}$  с; г) –  $253 \cdot 10^{-12}$  с.

На рис. 3а, б показаны ЛПФРРА, отвечающие рис. 2в, г соответственно. По характерным пикам на ЛПФРРА (рис. 3а) видно, что в месте появления кристаллического зародыша имеются признаки упорядоченной структуры. Но ее еще нельзя отнести точно к определенному типу кристаллической решетки. На рис. 3б положение максимумов ЛПФРРА отвечает ОЦК структуре с параметрами характерными для  $\alpha$ -железа. Рис. 3а, б четко демонстрирует, насколько степень совершенства кристаллической структуры зависит от размера ЦК.

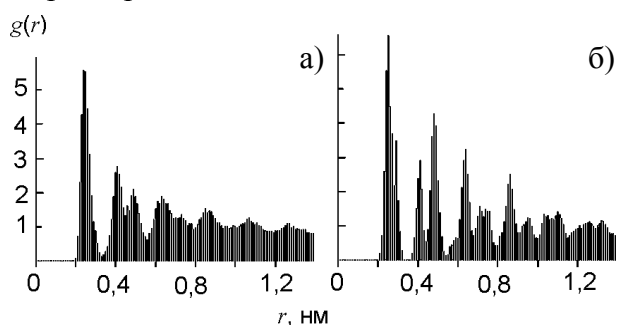


Рис. 3. Локальные усредненные по времени ( $0,5 \cdot 10^{-12}$  с) ПФРРА;  $T = 970$  К, а) – в области появления центра кристаллизации (рис. 1в); б) – в нанокристалле большего размера (рис. 1г).

Малые ЦК имеют размытую границу с окружающей аморфной фазой –  $2 \div 3$  межатомных расстояния (рис. 2в). Очевидно, что поверхностная энергия такого центра очень мала и ее значение возрастает с увеличением его размера (по мере возрастания резкости границы). В классической теории гомогенного зародышеобразования принимается, что, начиная с самых малых размеров, зародыши имеют идеальную структуру соответствующей кристаллической фазы и постоянную поверхностную энергию, а величина движущей силы  $\mu$  определяется только величиной переохлаждения. Это не так при высоких переохлаждениях, характерных для температур существования аморфной фазы, поскольку размеры критических зародышей достаточно малы.

Известно, что кристаллизация при отжигах аморфных материалов идет по двум возможным механизмам [1, 5]. Для ряда веществ множество зародышей образуются на стадии закалки, а при отжиге происходит рост уже

существующих ЦК. Для других веществ возможно образование чисто аморфной фазы, а ЦК возникают при достаточно высоких температурах отжига. Оказалось, что моделирование при использовании приведенных выше потенциалов тоже приводит к существенно, различным механизмам возникновения ЦК. При сглаженном потенциале ЦК легко возникают (в большом количестве по всему объему моделируемого образца) на стадии охлаждения (вплоть до скорости охлаждения  $5 \cdot 10^{14}$  К/с). После мгновенной закалки аморфная фаза сравнительно быстро кристаллизуется при отжигах, начиная с температуры 400 К. При использовании осциллирующего потенциала при закалке с достаточно высокой скоростью можно получить чисто аморфную фазу. Ее кристаллизацию можно наблюдать только при достаточно высоких температурах отжига, и она носит спонтанный характер. При изменении пути моделирования ЦК появляется в другом месте, и время ожидания их появления может изменяться очень существенно. При отжигах свободных образцов состоящих из 6000 атомов при температуре 915 К полученные времена ожидания составляли  $2000 \cdot 10^{-12}$  с и  $2500 \cdot 10^{-12}$  с, кристаллизация шла из 1 ÷ 3 центров. При температуре 970 К были получены времена ожидания в интервале  $500 \div 1600 \cdot 10^{-12}$  с. В случае осциллирующего потенциала кристаллизация несколько затруднена и при охлаждении расплава. Расплав, охлажденный до  $T = 1300$  К, не кристаллизовался при последующей выдержке в течение  $2500 \cdot 10^{-12}$  с. Размеры критических зародышей, найденные по результатам моделирования, существенно превышают размеры, рассчитанные согласно классической теории гомогенного зародышеобразования. Скорее всего, это связано, с размерным эффектом, оказывающим влияние на характер фазового превращения. В то же время, данные моделирования подтверждают флуктуационный характер возникновения ЦК и необходимость определенной предкристаллизационной перестройки материалов [3]. При этом число ЦК, появляющихся почти одновременно или с некоторой задержкой определяется характером потенциала межатомного взаимодействия и температурой отжига.

Согласно классической теории [6] скорость роста ЦК определяется выражением:

$$V = \beta\sigma(1 - r^*/r), \quad (1)$$

где  $\beta$  – кинетический коэффициент;  $\sigma = \Delta\mu/kT$  – движущая сила кристаллизации,  $\Delta\mu$  – разница химических потенциалов аморфной и кристаллической фаз;  $r^*$  – радиус критического зародыша,  $(1 - r^*/r)$  – поправка Гиббса-Томсона к пересыщению. По результатам моделирования была определена зависимость  $V(r)$  при постоянной температуре (рис. 4, скорости роста определяли по зависимостям размера ЦК от времени,  $r(t)$ ). Для того чтобы проверить соотношение (1) нужно знать кинетический коэффициент. Мы его находили по скорости роста крупного ЦК в цилиндрическом образце ( $V = \beta\sigma \approx 100$  м/с для  $T = 970$  К). Если подсчитать разность химических потенциалов  $\Delta\mu$  согласно соотношению [7].

$$\Delta\mu \equiv \Delta\mu_T = 2\Delta H_m \frac{T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)}, \quad (2)$$

где  $H_m$  – теплота плавления,  $T_m$  – температура плавления, и найти зависимость  $V(r)$  согласно формуле (1), то соответствующая кривая (кривая 1 на рис. 4) не согласуется с данными моделирования (точки на графике).

Согласно классической теории [6] работа образования зародыша кристаллической фазы

$$\delta G(r) = -\frac{4}{3\Omega} \pi r^3 \Delta\mu + 4\pi r^2 \gamma, \quad (3)$$

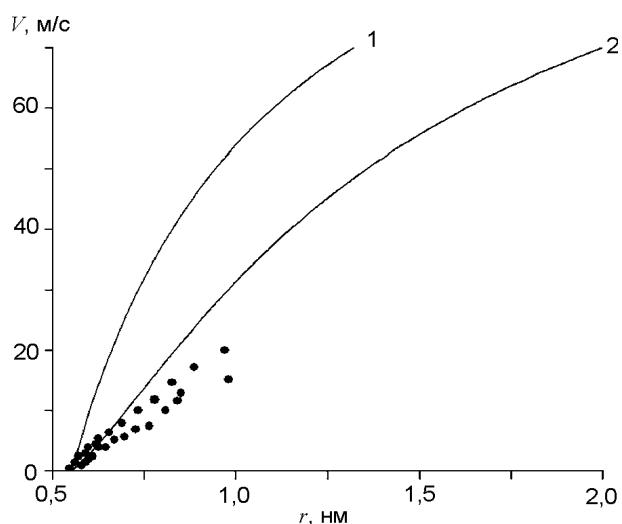


Рис. 4. Зависимости скорости роста центров кристаллизации от их размера; • – данные моделирования, 1 – расчет по формуле (1), 2 – расчет по формуле (6).

где  $\Omega$  – объем приходящийся на один атом в упорядоченной фазе;  $\gamma$  – энергия поверхности раздела между упорядоченной и аморфной фазами. Рассмотрим, как повлияет учет зависимости движущей силы  $\Delta\mu/kT$  и поверхностной энергии  $\gamma$  от размера зародышей ( $\Delta\mu_r$  и  $\gamma_r$ ) на работу их образования. Допустим, что размерный эффект заключается в том, что в объемах меньших некоторого зави-

сящего от температуры значения  $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$  ( $r_0$  – радиус такой области) невозможно стабильное существование кристаллической фазы. Структура в таком объеме флуктуирует и при появлении в нем упорядоченного кластера свободная энергия практически не изменяется, спектральные характеристики колебаний атомов, степень упорядочения и локальная плотность, такие как у аморфной фазы [3, 4]. Примем, что  $\Delta\mu_r = \Delta\mu_T(1 - r_0/r)$ , а  $\gamma_r = \gamma_\infty(1 - (r_0/r)^2)$  тогда зависимость работы образования  $\delta G(r)$  кристаллического зародыша от его размера будет следующей

$$\delta G(r) = -\frac{4}{3\Omega}\pi r^3 \Delta\mu_T \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) + 4\pi r^2 \gamma_\infty \left(1 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^2\right), \quad (4)$$

где  $\Delta\mu_T$  – разность химических потенциалов при данной температуре (в случае полностью упорядоченной кристаллической фазы),  $\gamma_\infty$  – энергия поверхности раздела между упорядоченной и аморфной фазами.

Приведенная зависимость  $\gamma_r$  выбрана для упрощения анализа.

Из условия экстремума функции  $G(r)$  определим радиус критического зародыша

$$r^* = \frac{2\gamma_\infty\Omega}{\Delta\mu_T} + \frac{2}{3}r_0. \quad (5)$$

Для того чтобы количественно построить зависимости  $\delta G(r)$  для наших данных нужно знать поверхностную энергию  $\gamma_\infty$ . Ее можно найти, если известны размеры критических зародышей при достаточно высоких температурах в условиях, когда размерные эффекты уже не существенны.

На рис. 5 показаны зависимости от температуры радиусов критических зародышей и максимальные размеры малых свободных кристаллов, устойчивых к плавлению. Размеры критических зародышей определяли путем создания в аморфной фазе упорядоченных центров и минимизации интервала температур, за пределами которого имеет место их рост или плавление.

Размеры критических зародышей можно было бы определить и по данным рис. 5б, если было известно соотношение размера критического зародыша и радиуса жидкой капли, в которой он может возникнуть. Поскольку после определенной выдержки плавление происходило быстро это соотношение нами не найдено. Отметим что кривые, показанные на рис. 5а, б коррелируют между

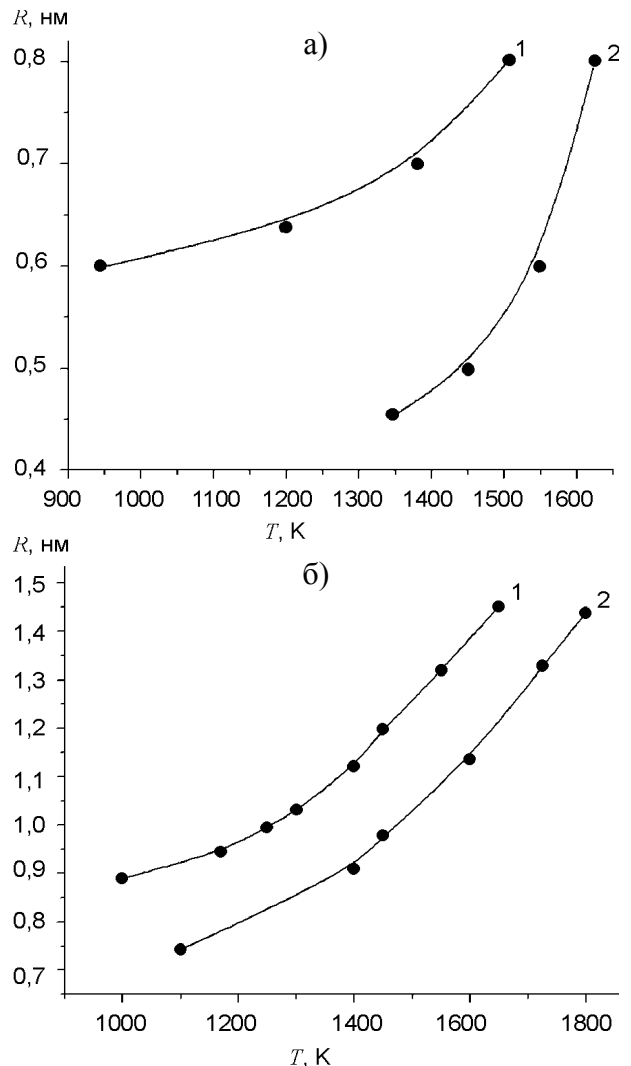


Рис. 5. а) – радиусы критических зародышей и б) – максимальные размеры стойких к плавлению свободных кристаллов в зависимости от температуры; 1 – ОЦК структура, 2 – ГЦК структура.

собой. Отметим также, что зародыши ГЦК фазы (сглаженный потенциал) существенно меньше зародышей ОЦК фазы. Из условия  $\gamma_\infty = r^* \Delta\mu_r / 2\Omega$  для температуры  $\sim 1500$  К нашли что  $\gamma_\infty = 0,28$  Дж/м<sup>2</sup> для границы зародыша ОЦК фазы с расплавом, и  $\gamma_\infty = 0,16$  Дж/м<sup>2</sup> в случае ГЦК фазы.

Рассчитанные зависимости  $\delta G(r)$  показаны на рис. 6.

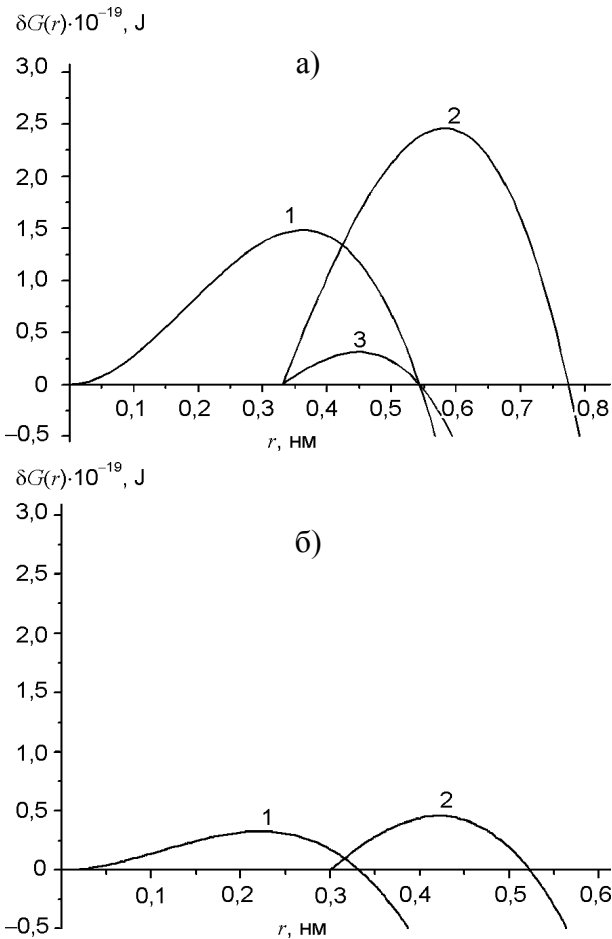


Рис. 6. Зависимости работы образования зародышей от их размера;  $T = 970$  К, а) – ОЦК структура,  $r_0 = 0,33$  нм; б) – ГЦК структура,  $r_0 = 0,3$  нм; 1 – расчет по формуле (3), 2 – по формуле (4), 3 – для зависимости  $\gamma_r = \gamma_\infty(1 - r_0/r)$ .

Как видно из рис. 6, при сравнительно небольшой разнице в поверхностных энергиях, работы образования зародышей в двух системах (графики а) и б)) отличаются существенно,  $\sim 5$  раз. Максимумы зависимостей  $\delta G(r)$ , рассчитанных по формуле (4) отвечают найденным нами значениям размеров критических зародышей. Отношения  $\delta G(r^*)/kT$  для ОЦК и ГЦК структуры составляют 18,4

и 3,3 соответственно, при температуре 970 К. Таким образом данные расчета объясняют различный характер кристаллизации для этих двух систем. С понижением температуры графики  $\delta G(r)$  изменяются незначительно, поскольку относительное изменение величины  $\Delta\mu_r$  становится несущественным, но отношение  $\delta G(r^*)/kT$  возрастает. При температуре 500 К эти отношения для ОЦК и ГЦК структур составляют 35,7 и 6,6 соответственно. Понятно, что возникновение зародышей ОЦК фазы при сравнительно низких температурах становится невозможным.

С учетом введенного нами соотношения для  $\Delta\mu_r$  и поправки Гиббса-Томсона получим выражение для зависимости скорости роста ЦК от его размера:

$$V = \beta \sigma_T \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \left(1 - \frac{r^*}{r}\right). \quad (6)$$

Для указанной температуры отжига этой зависимости отвечает кривая 2 на рис. 4, которая лучше согласуется с данными моделирования, чем кривая 1. Задержка в развитии малых центров кристаллизации, согласно (6), более существенное, чем ожидаемое при учете только поправки Гиббса-Томсона.

Таким образом, наш расчет позволяет объяснить сравнительно большие размеры критических зародышей и согласовать расчетную зависимость скорости роста ЦК от их размера с результатами моделирования. Следует, однако, отметить, что энергия активации для образования ЦК сильно зависит от характера зависимости  $\gamma_r$  (см. кривую 3 на рис. 6а). В теориях массовой кристаллизации не учитываются зависимости  $\Delta\mu(r)$  и  $\gamma(r)$ , а энергию активации диффузии находят из анализа экспериментальных данных по кинетике кристаллизации. В этой связи принципиально важным является определение коэффициентов диффузии в аморфной фазе способами, несвязанными с кинетикой кристаллизации.

## ВЫВОДЫ

1. Структура малых центров кристаллизации очень несовершенна и изменчива. Скорость роста центров кристаллизации

зависит от их размера. Притом для малых центров учет только сдвижки Гиббса-Томсона недостаточен, чтобы описать эту зависимость.

2. Характер кристаллизации аморфных металлов существенно зависит от вида потенциала парного взаимодействия атомов. При осциллирующем потенциале было получено чисто аморфное состояние, образование зародышей при нагреве образцов носит флуктуационный характер. При использовании сглаженного потенциала образование центров кристаллизации имело место при достаточно низких температурах.
3. Учет существования размера, ниже которого невозможно устойчивое состояние упорядоченной фазы, приводит к лучшему согласованию рассчитанных и найденных по результатам моделирования значений критических размеров центров кристаллизации. При этом результаты расчетов лучше согласуются с данными моделирования и по скорости роста малых центров кристаллизации.

#### ПРО ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АСПЕКТ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНИХ МЕТАЛІВ

А.М. Овруцкий, О.С. Прохода

Наведені данні моделювання за методом молекулярної динаміки, які свідчать про те що структура малих нанокристалів дуже недосконала й змінна. Швидкість росту малих центрів кристалізації сильно залежить від їх розміру. В роботі запропонована модель розрахунку енергії утворення центрів кристалізації в якій враховано що в малих об'ємах (діаметром < 0,6 нм) неможливе існування кристалічної фази. Проведений аналіз результатів моделювання для двох використаних потенціалів взаємодії атомів заліза, згладженого та з осциляціями викриває причини перебігу процесів кристалізації аморфних матеріалів за різними механізмами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Куницкий Ю.А. Структурные превращения в аморфных сплавах – К.: “КПИ”, 1983. – 60 с.
2. Белашенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ – М.: “МИСИС”, 2005. – 408 с.
3. Овруцкий А.М., Прохода А.С. Особенности структуры предкристаллизационного состояния аморфных и жидких металлов//Кристаллография.– 2009. – Т. 54, №3. – С. 537-543.
4. Овруцкий А.М., Прохода А.С. Моделирование роста нанокристаллов из аморфной фазы и анализ их структуры//Збірник наукових праць. Фізико – хімічні основи формування і модифікації мікро – та наноструктур. Харків. – 2008. – С. 467-470.
5. Tkatch V.I., Rassolov S.G. Analytical description of isothermal primary crystallization kinetics of glasses Fe<sub>85</sub>B<sub>15</sub> amorphous alloy//Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – P. 1658-1664.
6. Чернов А.А. Современная кристаллография – М.: “Наука”, Т. 3, 1980. – 401 с.
7. Thompson C.V., Spaepen F. On the approximation of the free energy change on crystallization //Acta. Metall. – 1979. – Vol. 27. – P. 1855-1859.

#### ABOUT THE THERMODYNAMICS ASPECT OF CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS METALS

A.M. Ovrutsky, A.S. Prokhoda

Data are resulted of simulation by the method of molecular dynamics, which testify to that a structure of small nanocrystals very is imperfect, changeable. Speed of growth of small centers of crystallization strongly depends on their size. A model of computation of energy formation of crystallization centers is offered in this work, it is taken into account that the existence of crystal phase is impossible in the small volumes (by diameter < 0,6 nm). Analysis of results of simulations for two used potentials of atom interaction for iron, smoothed out and with oscillations explains why different mechanisms of processes of crystallization of amorphous materials may take place.